

## 3A03

## カリックス[4]アレンの種々のゲスト分子包接構造に関する研究

(広島大院・理<sup>1</sup> PNNL<sup>2</sup>) O金子翔平<sup>1</sup> 本玉直哉<sup>1</sup> 井口佳哉<sup>1</sup> 江幡孝之<sup>1</sup>Sotiris S. Xantheas<sup>2</sup>

【序論】カリックスアレンは様々なゲスト分子との包接化合物(encapsulation complex)をつくることが知られている。当研究室では超音速分子線とレーザー分光を用い、ホスト分子であるカリックス[4]アレン(C4A)をアルゴンや水などの分子をゲスト分子として包接構造の決定や包接エネルギーを求めてきた。その結果、Ar は分散力で、一方水は主に双極子-双極子相互作用でそれぞれC4Aに内包されることがわかった。本研究ではこれらのゲスト分子に加え、極性分子のアンモニア、非極性分子のアセチレンを用いて、C4Aのゲスト分子包接構造や主体となる相互作用について議論する。

【実験】ポリイミド製のパルスノズルに装填したC4Aを加熱気化させ、ゲスト分子とキャリアガス(NeやHe)との混合ガスを超音速ジェットとして噴射し、生成したコンプレックスの電子スペクトル(LIFスペクトル、共鳴二光子イオン化(R2PI)スペクトル)、赤外スペクトル(赤外-紫外二重共鳴(IR-UV DR)スペクトル、赤外光解離(IRPD)スペクトル)を測定した。また並行して量子化学計算(M05-2X/6-31+G\*およびMP2/aug-cc-pVDZ)を行ない、安定構造と赤外スペクトルを求め、実験との比較を行なった。

【結果・考察】・C4A-NH<sub>3</sub>コンプレックス

図1にこれまで観測したC4Aコンプレックスの電子スペクトルの0,0バンドのレッドシフト値とゲスト分子の分極率との相関を示す。C4A-NH<sub>3</sub>の0,0バンドはモノマーの0,0バンドから210cm<sup>-1</sup>レッドシフトしている。これはArのような無極性分子が分散力で包接される場合のレッドシフト値と比べてかなり大きい。また、この数値はC4A-H<sub>2</sub>Oの0,0バンドのレッドシフト値200cm<sup>-1</sup>と近い。この結果からNH<sub>3</sub>もH<sub>2</sub>O分子と同様な相互作用でC4Aに内包されたコンプレックスを形成することが予測される。図2は(a),(b)にそれぞれC4AとC4A-NH<sub>3</sub>のIR-UV

DRスペクトル、(c)にC4A-NH<sub>3</sub>のIRPDスペクトルを示す。また、(d),(e)に量子化学計算(M05-2X/6-31+G\*)で求めた二つの安定構造のIRスペクトルを示す。観測した赤外スペクトルはC4Aの水素結合したブロードなOH伸縮振動が3160cm<sup>-1</sup>

を中心に見られる。

M05-2X/6-31+G\*で得られたC4A-NH<sub>3</sub>の構造を図3に示す。

(a)endo-complexと(b)exo-complexの2つの安定構造が得られ、

endo-complexの方が

exo-complexに比べ、

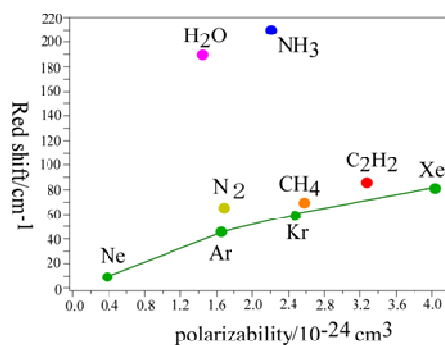


図1.分極率と0,0バンドのレッドシフト値との相関

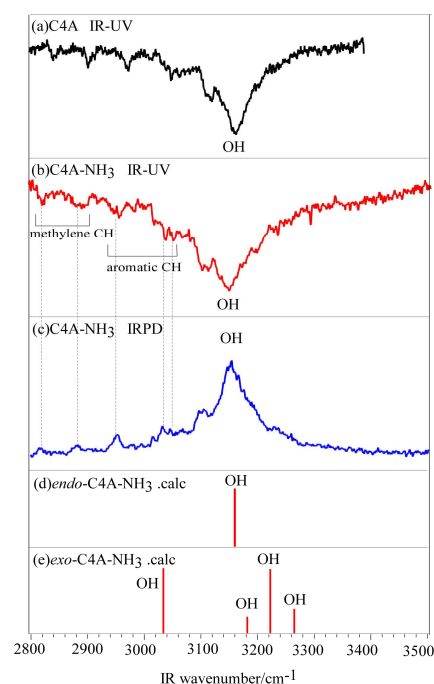


図2. C4A-NH<sub>3</sub>の赤外スペクトルと量子化学計算で得られた振動スペクトル

12.85kJ/mol も安定であることがわかった。振動数計算の結果を見ると、*endo*-complex は OH 伸縮振動が分裂していないのに対し、*exo*-complex は OH 伸縮振動が 4 つに分裂しており、*endo*-complex の赤外スペクトルが観測したスペクトルを再現している。MP2/aug-cc-pVDZ 計算でも同様の結果が得られた。従って赤外スペクトルの比較も C4A-NH<sub>3</sub> は NH<sub>3</sub> が内包された *endo*-complex であると示唆しており、エネルギー的な安定性の結果も踏まえ、C4A-NH<sub>3</sub> は NH<sub>3</sub> が C4A に内包された *endo*-complex であると結論した。

また、IRPD スペクトルと IR-UV DR スペクトルの比較から C4A-NH<sub>3</sub> の結合エネルギーは 2820cm<sup>-1</sup> よりも小さいと見積もった。この値は C4A-H<sub>2</sub>O の結合エネルギー3140cm<sup>-1</sup> よりも小さい。この違いはそれぞれのゲスト分子の双極子モーメントの大小 ( $\mu_{\text{NH}_3}=1.472 \text{ D}$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=1.855 \text{ D}$ ) と対応しており、C4A-H<sub>2</sub>O の双極子-双極子相互作用が C4A-NH<sub>3</sub> よりも大きいためであると結論した。

#### ・C4A-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> コンプレックス

C4A- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の 0,0 バンドはモノマーから 84cm<sup>-1</sup> レッドシフトしている。この値は C4A-NH<sub>3</sub> や C4A-H<sub>2</sub>O のレッドシフト値と C4A-Ar などの無極性分子のレッドシフト値の中間の値である。図 4 には(a)に C4A の IR-UV DR スペクトル、(b)に C4A- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の IRPD スペクトルを示す。また、(c)(d)に量子化学計算(M05-2X/6-31+G\*)で求めた 2 つの安定構造の IR スペクトルを示す。観測した赤外スペクトルは C4A の水素結合した OH 伸縮振動が幅広く見られ、またそのピーク位置はモノマーに比べて位置は 20cm<sup>-1</sup> ほどブルーシフトしている。一方 M05-2X/6-31+G\*計算では C4A-NH<sub>3</sub> と同様に*endo*-complex(図 5(a))と *exo*-complex(図 5(b))が得られ、*endo*-complex が *exo*-complex よりも 22.72kJ/mol 安定であることがわかった。振動数計算の結果を見ると、*endo*-complex は OH 伸縮振動が 80cm<sup>-1</sup> 分裂しており、*exo*-complex では OH 伸縮振動の分裂はかなり小さい。MP2/aug-cc-pVDZ 計算でも同様の結果が得られた。*endo*-complex の分裂はアセチレンが CH... $\pi$  で水素結合した構造をしており、アセチレンの挿入によって C4A の構造が歪み、OH 伸縮振動の縮重が崩れるためであると考えられる。今後より信頼性の高い IR スペクトルを測定して OH 伸縮振動の分裂の有無を検証する予定である。

更に発表では C4A-CH<sub>4</sub>、C4A-N<sub>2</sub> コンプレックスの構造と IR スペクトルについても議論する。

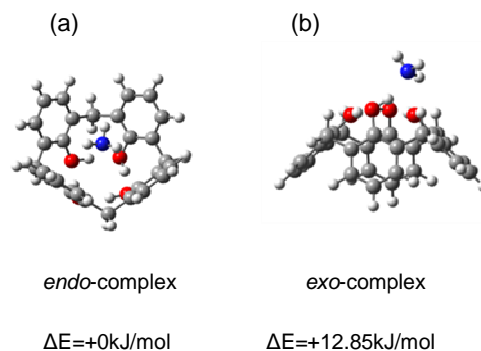


図 3. C4A-NH<sub>3</sub> の構造

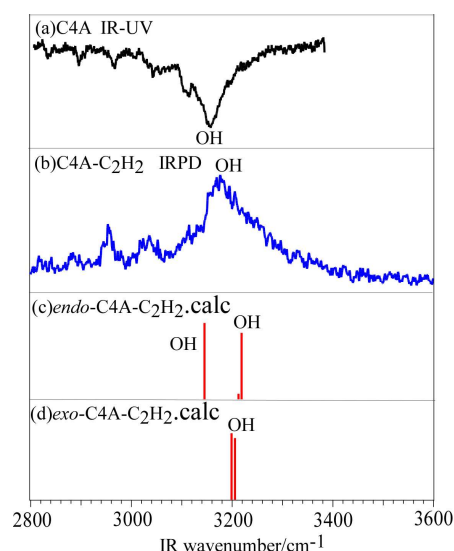


図 4. C4A-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の赤外スペクトルと量子化学計算で得られた振動スペクトル

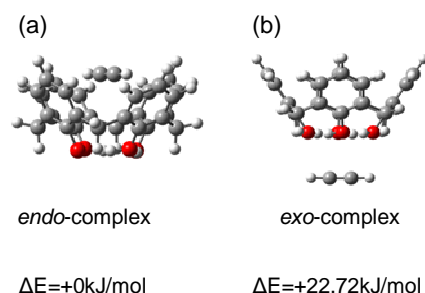


図 5. C4A-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の構造